

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08255521 A**

(43) Date of publication of application: **01 . 10 . 96**

(51) Int. Cl. **H01B 13/00**
G02F 1/1343

(21) Application number: **07057288**

(22) Date of filing: **16 . 03 . 95**

(71) Applicant: **MITSUBISHI MATERIALS CORP**

(72) Inventor: **NISHIHARA AKIRA**
YAMASHITA YUKIYA
HAYASHI TOSHIHARU
HAGIWARA MASAHIRO
SEKIGUCHI MASAHIRO

**(54) COMPOSITION FOR FORMING CONDUCTIVE
FILM AND ITS FORMATION**

(57) Abstract

PURPOSE: To provide a composition forming a conductive film and a formation of a conductive film which can be applied to a resin board of low heat resistance and by which a transparent conductive film having low resistance and superior optical characteristics (high light transmittance, low haze) can be formed.

CONSTITUTION: In a composition for conductive film forming in which indium oxide containing tin (ITO) powder is dispersed in resin liquid, the ITO powder is in advance surface-treated by inactive organic liquid

containing 0.1 to 5 percentage by weight of 2 fluorine against the powder. This composition is printed on or applied to a board, and is dried, heat-cured, and/or cured by ultraviolet rays irradiation so as to form a transparent film. In that case, before heat curing or the ultraviolet rays irradiation after drying, or during the heat curing or during the ultraviolet irradiation, or after the formation of the conductive film on the board, when the film on the board is heat pressing treated (rolling or hot pressing), electric characteristics and optical characteristics are improved much more.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

特開平8-255521

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
H01B 13/00	503		H01B 13/00	503	B
G02F 1/1343			G02F 1/1343		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-57288

(22) 出願日 平成7年(1995)3月16日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 西原 明

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 山下 行也

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 林 年治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電膜の形成用組成物と形成方法

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性の低い樹脂基板にも適用でき、低抵抗かつ優れた光学特性（高い光透過率、低ヘーズ）の透明導電膜を形成できる導電膜形成用組成物、および導電膜の形成方法を提供する。

【構成】 錫を含有する酸化インジウム（ITO）粉末が樹脂液中に分散している導電膜形成用組成物において、ITO粉末を、粉末に対して0.1～5重量%の量の2フッ素含有不活性有機液体で予め表面処理しておく。この組成物を基板上に印刷または塗布し、次いで乾燥、熱硬化、および／または紫外線照射により硬化させると透明導電膜が形成される。その際に、乾燥後であって熱硬化もしくは紫外線照射の前、熱硬化中もしくは紫外線照射中、または基板上に導電膜を形成した後、基板上の膜を熱加圧処理（圧延またはホットプレス）すると、電気特性と光学特性が一層向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫を含有する酸化インジウム粉末が樹脂液中に分散している導電膜形成用組成物であって、前記酸化インジウム粉末が、粉末に対して0.1～5重量%の量のフッ素含有不活性有機液体で予め表面処理されたものであることを特徴とする導電膜形成用組成物。

【請求項2】 前記表面処理された酸化インジウム粉末を、組成物の不揮発分の15～80重量%の量で含有する、請求項1記載の導電膜形成用組成物。

【請求項3】 前記樹脂液が、樹脂を極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒に溶解させた溶液であることを特徴とする、請求項1または2記載の導電膜形成用組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の導電膜形成用組成物を基板上に印刷または塗布し、次いで乾燥、熱硬化、および/または紫外線照射により基板上に導電膜を形成することを特徴とする、導電膜形成方法。

【請求項5】 請求項4記載の方法において、乾燥後であって熱硬化もしくは紫外線照射の前、熱硬化中もしくは紫外線照射中、または基板上に導電膜を形成した後、基板上の膜を熱加圧処理する、導電膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真記録、透明電極、帯電防止、熱線反射、面発熱体等の分野において利用可能な導電膜形成用組成物に関する。本発明の組成物は、絶縁体上に塗布或いは印刷することにより、透明な電極回路を容易に形成することができる。

【0002】

【従来の技術】 酸化物半導体の透明膜は、一般に可視光に対して高い透過率を示し、低抵抗かつ膜強度が強いために、液晶ディスプレイ等の透明電極や太陽電池の窓材料、熱線反射膜、電子写真記録その他における帯電防止膜、面発熱体などとして多方面に利用されている。このような酸化物半導体の代表例に、錫を含有する酸化インジウム（以下、ITOという）がある。

【0003】 便宜上、以下の説明では、主に要求性能の最も厳しい透明電極の分野を例として取り上げる。従来の透明導電膜の形成方法としては、絶縁体上に金属または無機物（特にITO）を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどのドライプロセスにより付着させる方法、有機金属化合物溶液を基板上に塗布し、乾燥後に焼成する方法（ゾルゲル法）、分散剤で処理したITO粉末を樹脂液中に分散させて塗料化またはインク化し、塗布または印刷により被膜を形成する方法（粉末法）等がある。

【0004】 蒸着やスパッタリングなどのドライプロセスは、従来より最も広く用いられてきた膜形成方法であるが、電極の大面积化に限界がある上、異常放電によるターゲットの劣化や成膜時の付着効率の低さから、ITO

Oの有効利用効率が40～50%と非常に低い。また、エッチング法により回路を描く場合には、基板に付着したITOの大半が取り除かれるという無駄や、設備費が高価であるという欠点もある。

【0005】 これに対し、有機金属化合物溶液を基板上に塗布して乾燥後に焼成するゾルゲル法は、焼成温度が高いため、基板の材質が限定されるほか、1回の塗布で形成される膜厚が非常に薄いため、1コート1ベークでは適当な膜特性が得にくく、塗布と焼成を何回も反復するため、操作が煩雑になるという欠点もある。

【0006】 ITO粉末を湿潤剤または顔料分散剤で表面処理した後、樹脂液中に分散させるか、或いは分散剤と樹脂を含有する溶媒中にITO粉末を分散させ、得られた分散液を塗料またはインクとして使用して透明導電膜を形成する粉末法は、スクリーン印刷などの手法により回路を直接描けるため、材料の無駄がない。また、乾燥は溶媒の除去または樹脂の熱硬化に必要な比較的低温でよいので、樹脂などの耐熱性の低い基板にも適用可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、粉末法においては、ITO粉末の分散および結合のために分散剤および結合用の樹脂（例、熱可塑性、熱硬化性、または紫外線硬化性樹脂）などの高分子物質が必要である。しかし、このような高分子物質は一般に絶縁体として作用するため、ITO粉末の表面に高分子物質が密に吸着すると、形成された塗膜中におけるITO粉末同士の接触が悪くなり、ITO粉末の表面に絶縁層が形成され、導電性が低下する。

【0008】 この点に関して、塗布および乾燥（溶媒の除去）後に、スチールロールで圧延処理してボイド発生抑制と表面の平滑化を図ることによりITO透明導電膜の電気的特性と光学特性を改善することが提案されている（特開平4-237908号、同4-237909号各公報）。しかし、このような圧延処理を行っても、十分な電気特性および光学特性がなお得られていない。

【0009】 本発明の目的は、上記問題点を解消し、耐熱性の低い樹脂基板にも適用でき、低抵抗かつ光透過率の高い導電膜を形成できる導電膜形成用組成物、および導電膜の形成方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記目的は、ITO粉末を予めフッ素含有不活性有機液体で表面処理してこの液体を粉末表面に含浸させておくことにより解決される。

【0011】 ここに、本発明は、ITO粉末が樹脂液中に分散している導電膜形成用組成物であって、前記ITO粉末が、粉末に対して0.1～5重量%の量のフッ素含有不活性有機液体で予め表面処理されたものであることを特徴とする導電膜形成用組成物である。

【0012】別の側面からは、本発明は、上記の導電膜形成用組成物を基板上に印刷または塗布し、次いで乾燥、熱硬化、および/または紫外線照射により基板上に導電膜を形成する、導電膜形成方法である。この方法において、乾燥後であって熱硬化もしくは紫外線照射の前、熱硬化中もしくは紫外線照射中、または基板上に導電膜を形成した後、基板上の膜を熱加圧処理してもよい。

【0013】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の導電膜形成用組成物は、樹脂液中にITO粉末（錫を含む酸化インジウム粉末）が分散している、塗布または印刷可能な塗料もしくはインク様の組成物である。

【0014】ITO粉末は、(In+Sn)の合計量に対するSnの含有量が1~15モル%、平均一次粒子径が0.2 μm以下、特に0.1 μm以下の超微粒子状の粉末が好ましい。Sn含有量が上記範囲外では導電性が低下し、平均一次粒子径が0.2 μmを超えると導電膜の透明性が低下する。

【0015】本発明の組成物中のITO粉末の割合は、不揮発分（樹脂液中の溶媒を除いた組成物の全重量）に基づいて15~80重量%の範囲であるのが好ましい。より好ましいITO粉末の割合は、不揮発分に基づいて20~80重量%、特に好ましくは40~75重量%である。15重量%未満では得られた膜の導電性が低く、80重量%を超えると膜の強度が低下する傾向がある。

【0016】本発明によれば、ITO粉末は、樹脂液中に分散させる前に、予めフッ素含有不活性有機液体で表面処理をしておき、表面にフッ素含有不活性有機液体を含浸させる。それにより、導電膜中にITO粉末が密に充填されるようになり、電気的特性のみならず、光学的特性（透明性）も向上する。このフッ素含有不活性有機液体は、本発明の組成物を塗布または印刷した後の乾燥または硬化中に蒸発により除去される。

【0017】フッ素含有不活性有機液体としては、①クロロフルオロカーボン、②芳香族フッ化物、ならびに③ペルフルオロアルキル基を有するエーテル型化合物、アミン型化合物、およびアルコール型化合物よりなる群から選ばれた1種もしくは2種以上の化合物を使用することができる。このようなフッ素含有有機液体は、クロロカーボンとフッ酸との反応、エチレンとクロロフルオロカーボンとのテロメリゼーション、電解フッ素化法等の常法により製造することが出来る。

【0018】「不活性」とは、フッ素含有有機液体が組成物中の樹脂液（即ち、樹脂成分および溶媒）およびITO粉末のいずれとも実質的な反応性を持たないことを意味する。例えば、カルボン酸基、スルホン酸基などの酸基を含有する有機フッ素化合物は、一般に強酸として作用し、高い反応性を示すので、不活性とは言えない。このような活性なフッ素含有有機液体は、樹脂成分、溶媒、またはITO粉末と反応する可能性があり、それに

より形成された導電膜の光学特性および/または電気特性を低下させる恐れがある。また、場合によっては、毒性を示すものもある。

【0019】フッ素含有不活性有機液体は、沸点（1気圧での沸点）が250℃以下、即ち、室温から250℃の範囲内であるものを使用することが好ましい。沸点が室温より低いと、室温で揮発するので、ITO粉末に十分に含浸させることが困難となる。一方、沸点が250℃より高い高沸点のフッ素含有不活性有機液体は、揮発性が低すぎ、塗膜乾燥後も塗膜中に残留し、形成された導電膜の電気特性および/または光学特性を低下させる。この沸点は、より好ましくは200℃以下である。

【0020】使用するフッ素含有不活性有機液体は、塗膜を形成する樹脂液の性質に応じて適当な沸点のものを選択することが有利である。例えば、樹脂液が室温乾燥または紫外線硬化のように加熱を必要とせずに硬化する場合には、比較的沸点が低く、揮発性の高いフッ素含有不活性有機液体を用いることが好ましい。一方、樹脂液が熱硬化または加熱乾燥のように加熱により硬化する場合には、この加熱中にフッ素含有不活性有機液体も蒸発するように、比較的沸点の高いフッ素含有不活性有機液体を用いることが好ましい。

【0021】加熱を必要としない硬化方法において、高沸点のフッ素含有不活性有機液体を使用すると、この液体の蒸発が遅く、ITO粒子表面を絶縁層が覆う形になり、電気特性の低下の原因となる。一方、加熱により硬化する場合、ITO粉末に含浸させたフッ素含有不活性有機液体が低沸点であると、この液体の蒸発が急激に生じて塗膜表面に微細なボアが発生し、光学特性の低下に結びつく。

【0022】本発明において使用可能なフッ素含有不活性有機液体の具体例としては、フロン113、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロエタノール、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロテトラヒドロフラン等が挙げられるが、これらは代表例にすぎず、他のフッ素含有有機液体も不活性であれば使用できる。

【0023】ITO粉末の表面処理は、ITO粉末に対して0.1~5重量%の量のフッ素含有不活性有機液体を用いて行う。表面処理は、ITO粉末に十分にフッ素含有不活性有機液体が含浸するように両者を均一に接触させることができる任意の方法で実施できる。例えば、密閉容器内でITO粉末を攪拌して流動状態に保持し、この容器内に所定量のフッ素含有不活性有機液体を滴下または噴霧し、さらに攪拌を続けることで、ITO粉末に液体を含浸させることができる。処理温度は特に制限されないが、通常は室温で十分である。処理（接触）時間は一般に15秒~30分間、特に30秒~10分間の範囲内が好ましい。

【0024】表面処理に用いるフッ素含有不活性有機液体の量がITO粉末の5重量%を超えると、この液体を

含浸したITO粉末が固体として存在しなくなるか、あるいはITO粉末を樹脂液中に分散させたときに凝集が起こり、結果的に導電膜の不均一化を生じて、光透過率の低下を引き起こす。一方、この量が0.1重量%未満であると、表面処理しない場合と比べて導電膜の特性に顕著な優位性が得られない。

【0025】本発明の透明導電膜形成用組成物は、上記のように表面処理したITO粉末を樹脂液（樹脂を溶媒に溶解させた溶液、または場合によっては樹脂自体が液状である場合には樹脂そのもの）中に分散させたものである。樹脂液中に存在させる樹脂は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、および紫外線硬化性樹脂のいずれでもよく、1種もしくは2種以上を使用できる。使用する樹脂は、適当な溶媒への溶解性を持ち、十分な透明性を有するものであればよく、特にその種類、分子量、酸価等は限定されない。また、熱または紫外線硬化性樹脂の場合には、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれも使用可能である。本発明で用いるのに好適な樹脂の具体例を例示すると、熱可塑性樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、熱可塑性アクリル樹脂などが、熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂、熱硬化性アクリル樹脂などが、紫外線硬化性樹脂としてはエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられる。

【0026】樹脂を溶解させるための溶媒は、使用する樹脂を溶解し、かつ乾燥または加熱後に実質的に完全に蒸発し、塗膜の透明性を阻害しないものであれば特に制限されない。極性溶媒と非極性溶媒のいずれも使用でき、また2種以上の溶媒を混合した混合溶媒も使用できる。溶媒の使用量は、使用する塗布または印刷法に適した粘度の組成物が得られる量であればよく、特に制限され

ない。【0027】本発明においては、少なくとも1種の極性溶媒と少なくとも1種の非極性溶媒との混合溶媒を使用することが好ましい。極性溶媒はITO粉末との親和性が強く、絶縁層を形成する高分子物質（樹脂）がITO粉末の表面に吸着されるのを阻止する作用が強い。一方、非極性溶媒はITO粉末との親和性が弱いので、この作用が弱い。この両者を共存させることで、ITO粉末の表面に吸着される高分子物質の量が制御され、結合に必要な適度の量の高分子物質が吸着される結果、導電膜の電気特性および光学特性が向上する。

【0028】極性溶媒の例としては、メタノール、エタノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、ジエチレングリコール、ブチルカルビトール、イソホロンおよびシクロヘキサノン等の水酸基またはケトン基を有する溶媒が挙げられる。非極性溶媒としては、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素等の炭化水素類が挙げられる。混合溶媒における極性溶媒と非極性溶媒との割合は特に限定されないが、極性/非極

性溶媒の重量比が5/95~95/5、特に30/50~50/30の範囲内が好ましい。使用する極性溶媒と非極性溶媒は、溶媒同士の相溶性が良く、均質に混合しうる組み合わせのものである必要がある。

【0029】樹脂液中へのITO粉末の分散は、常法によりペイントシェーカー、ボールミル、セントリミル、サンドグラインドミル等の強力な混合装置を用いて行うことができ、それにより本発明の導電膜形成用組成物が得られる。得られた組成物中のITO粉末の量は、前述したように不揮発分に基づいて15~80重量%の範囲内が好ましい。

【0030】本発明の導電膜形成用組成物は、樹脂、ITO粉末、有機溶媒、フッ素含有不活性有機液体のほか、必要に応じて、架橋剤、硬化触媒、光重合開始剤、湿潤剤、分散剤、酸化防止剤、レベリング剤等の添加剤をさらに含有することができる。

【0031】この組成物を塗料またはインクとして適当な基板上に塗布またはスクリーン印刷し、必要であれば加熱、紫外線照射或いはその両者を行うことにより膜を硬化させると、透明導電膜が形成される。膜の硬化は、樹脂種により乾燥（自然乾燥もしくは熱乾燥）、熱硬化、または紫外線硬化により起こる。基板材料は特に制限されず、ガラス、プラスチックなどの透明絶縁性材料が好ましいが、用途によってはセラミックなどの不透明絶縁性材料、さらには金属などの導電性材料でもよい。

【0032】塗布方法は特に限定されないが、例えば、ディッピング法、スピニング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法等の方法が挙げられる。絶縁基板上に印刷すれば、導電膜回路を基板上に直接描くことができ、フォトレジストを利用した回路形成が不要となるため、操作が著しく簡略化し、材料の無駄も避けられる。硬化条件は、使用した樹脂および溶媒に応じて異なるが、当業者であれば硬化条件は容易に設定できる。

【0033】本発明において、フッ素含有不活性有機液体は多くの作用を発揮する。まず、フッ素含有不活性有機液体は、表面張力が低いため、ITO粉末間の隙間に容易に入り込み、その表面を均一に覆う。そして、フッ素含有不活性有機液体は分子同士の相互作用力がきわめて小さいので、これを含浸したITO粉末は、塗布後に粉末同士の反発が抑えられ、塗膜中に密に充填することができる。

【0034】また、フッ素含有不活性有機液体は、一般の有機溶媒にはほとんど溶解しないため、これを含浸したITO粉末を樹脂液中に分散させても、樹脂あるいは有機溶媒中へ溶解しづらいため、ITO粉末の表面に吸着した状態で保持され、上記の反発抑制作用を発揮し続ける。

【0035】さらに、フッ素含有不活性有機液体は、反応性がきわめて低いことから、樹脂、溶媒、あるいはITO粉末自体と反応することがなく、塗膜の電気的およ

び光学の性質に悪影響を及ぼさない。しかも、フッ素含有不活性有機液体はITO粉末同士の反発を抑えるが、ITO粉末の分散性に影響を与えることはない。

【0036】一方、フッ素含有不活性有機液体は、沸点が適当なものを選択することにより、塗布後の乾燥または加熱中に実質的に完全に蒸発させて塗膜から除去することができる。塗布後もフッ素含有不活性有機液体が塗膜中に残留すると、塗膜の電気的および光学の性質が低下する。

【0037】このように、フッ素含有不活性有機液体は、ITO粉末同士の反発抑制が望ましい溶液状態にある間は、塗膜に悪影響を及ぼさずにこの反発抑制作用を有効に発揮し続け、硬化過程で除去されるので、最終的に形成された導電膜の特性は良好に保持されるのである。その結果、ITO粉末が密に充填し、電気特性（特に導電性）と光学特性（特に透明性）がいずれも改善された導電膜が形成されるのである。この作用はフッ素含有不活性有機液体に特有のものであり、炭化水素系の液体では、この低表面張力、低反応性、高揮発性の全てを与えることはできない。

【0038】より低抵抗、高光透過率の導電膜を得たい場合には、基板上の導電膜を熱加圧することができる。この熱加圧処理は、膜が変形能を有している間に、基板ごと行う。従って、樹脂種によっても異なるが、乾燥後であって熱硬化もしくは紫外線照射の前、熱硬化中もしくは紫外線照射中、または基板上に導電膜を形成した後（即ち、熱硬化もしくは紫外線照射後）のいずれかに行うことができる。例えば、熱硬化性樹脂の場合には、乾燥後に熱加圧することによって、熱加圧と熱硬化とを同時に達成することもできる。

【0039】熱加圧の方法は特に制限されないが、熱スチールロールによる圧延、ホットプレスによる加圧成形等が挙げられる。熱加圧条件は、基板材料の耐熱性や耐圧性、要求する塗膜特性等によって変わるため、特に限定されない。例えば、熱ロールによる圧延の場合には、温度80～150℃、ロールの線圧力300～600 kg/cm²程度が、ホットプレス法の場合には温度100～180℃、圧力20～50 kg/cm²程度が望ましい。

【0040】熱加圧により、膜中のITO粒子同士が機械的により密に充填され、ITO粒子が互いに接近する。その結果、電気特性が向上し、また塗膜表面の平滑化が進むことにより光学特性も上昇する。従って、一般に圧力が高いほど、膜特性は向上する。

【0041】本発明による導電膜形成用組成物は、塗布、スクリーン印刷等により基板上に透明導電膜を形成できることから、比較的耐熱性の低い樹脂基板にも適用でき、導電膜の大面积化や連続的な大量生産を容易に実現できる。本発明の組成物を用いて形成した透明導電膜は、膜厚、組成物中のITO含有量を調整することによって、表面抵抗値で10²～10³ Ω/□のオーダー、光透

過率で80～90%の範囲において、用途に応じて調整できる。

【0042】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例で用いたITO粉末は、いずれも(In+Sn)に対するSnの割合が5モル%、平均一次粒子径が0.05 μmのものであった。

【0043】

【実施例1】ジューサーミキサーにITO粉末95.0 gを入れ、激しく攪拌して流動状態に保持しながら、ペルフルオロアルキル基を有するアミン型化合物である（株）トーケムプロダクツ製のEF-L174（ペルフルオロトリブチルアミン）5.0 gを滴下した。滴下終了後、さらに3分間攪拌を続けることによって、フッ素含有不活性有機液体を含浸させたITO粉末を得た。

【0044】一方、還流管、温度計、滴下ロート、および攪拌機を備えたフラスコに、キシレン60 gを仕込み、85℃に昇温した後、スチレン20 g、アクリル酸メチル20.0 g、モノ（2-メタクロイルオキシエチレン）アッシュドホスフェート1.2 gおよびアソビスイソブチロニトリル1.0 gからなる混合物を5時間かけて加えた後、12時間反応させて、不揮発分40重量%、樹脂の重量平均分子量220,000、酸価5.5の樹脂液を得た。

【0045】この樹脂液50.0 g、前記ペルフルオロアルキル基を有するアミン型化合物を含浸させたITO粉末80.0 g、ブタノール/キシレンの重量比が5:5である混合溶媒120.0 gおよびガラスビーズ250 gを500 ccの容器に入れ、ペイントシェーカーで粒ゲージにより分散状態を確認しながら5時間練合した。

【0046】練合後、ガラスビーズを取り除き、ITO粒子が樹脂液に均一に分散した粘稠な液状の導電膜形成用組成物を得た。その後、アプリケーションを用いてこの液状組成物をPETフィルム上に塗布し、100℃で1時間乾燥し、PETフィルム上に3 μmの厚さの透明導電膜を作成した。

【0047】

【実施例2】表面処理用のフッ素含有不活性有機液体として、ペルフルオロアルキル基を有するエーテル型化合物である、（株）トーケムプロダクツ製のEF-L102 3.0 gを使用し、ITO粉末の量を97.0 gに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行って、フッ素含有不活性有機液体を含浸したITO粉末を得た。

【0048】次に、キシレン124 ccに第一鉱業製薬（株）製の界面活性剤SAS-13を1.2 g加えて溶解させ、この中に先のフッ素含有不活性有機液体を含浸させたITO粉末を60 g添加して、ホモジナイザーにより120 rpmで約30分間混合攪拌し、ITO粉末が分散した分散液を作製した。

【0049】これとは別に、ヘキサン120 ccに三菱化成（株）製の安定剤2000Eを0.3 g溶解させ、これにカネ

カ M1008 (平均分子量300 の塩化ビニル-5wt%酢酸ビニル共重合体) 21.8g を溶解させて樹脂液を調製した。

【0050】上記ITO粉末分散液と樹脂液とを、ホモジナイザーにより5000 rpmで約4時間練合し、ITO粒子が樹脂液中に均一に分散した粘稠な液状の導電膜形成用組成物を得た。この液状組成物をアプリケーションを用いてPETフィルム上に塗布し、80℃で3時間乾燥し、PETフィルム上に3μmの厚さの透明導電膜を作成した。

【0051】

【実施例3】表面処理用フッ素含有不活性有機液体として、ペルフルオロアルキル基を有するアルコール型化合物である(株)トーケムプロダクツ製のトリフルオロエタノール 0.9g を使用し、ITO粉末の量を99.1gに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行って、フッ素含有不活性有機液体を含浸したITO粉末を得た。

【0052】一方、熱硬化性樹脂として東京ペイント(株)製エポキシ樹脂30.0gをメタノール80.0gに溶解して樹脂液を調製し、この樹脂液中に上記の表面処理したITO粉末70gを添加して、実施例1と同様の操作により、ITO粉末が樹脂液中に均一に分散した粘稠な液状の導電膜形成用組成物を得た。この液状組成物をアプリケーションを用いてガラス板上に塗布し、100℃で2時間乾燥し、ガラス板上に3μmの厚さの透明導電膜を作成した。

【0053】

【実施例4】表面処理用フッ素含有不活性有機液体としてクロロフルオロカーボン系の1,1,2-トリクロロ-2,2,1-トリフルオロエタン(フロン113) 2.0gを使用し、ITO粉末の量を98.0gに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行って、フッ素含有不活性有機液体を含浸したITO粉末を得た。

【0054】一方、エポキシアクリレート系紫外線硬化性樹脂[大日本インキ(株)製ユニディックV-5500] 30.0g、上記の表面処理したITO粉末70.0g、およびアセトン100gを実施例1と同様に練合し、ITO粉末が樹脂液中に均一に分散した粘稠な液状の導電膜形成用組成物を得た。この液状組成物をアプリケーションを用いてPETフィルム上に塗布し、300W高圧水銀灯[ウシオ電機(株)製UMA-3012-N4型]を用いて紫外線を30秒間照射することにより、PETフィルム上に2μmの厚さの透明導電膜を作成した。

【0055】

【実施例5】表面処理用フッ素含有不活性有機液体として芳香族フッ素化合物であるヘキサフルオロベンゼン 5.0gを使用し、ITO粉末の量を95.0gに変更した以外は、実施例4と同様の操作を行い、紫外線硬化性樹脂液中にITO粉末が均一に分散した粘稠な液状の導電膜形成用組成物を得た。その後、実施例4と同様の操作によりPETフィルム上に2μmの厚さの透明導電膜を作成した。

10 【0056】

【比較例1】ITO粉末をそのまま使用した以外は実施例1と全く同じ操作を行った。

【0057】

【比較例2】ITO粉末をそのまま使用した以外は実施例2と全く同じ操作を行った。

【0058】

【実施例6】ロール表面がハードクロムメッキされた直径50mmの2本のスチールロールを、処理速度が10cm/秒となるように回転速度を設定し、このスチールロール間に実施例1で得た透明導電膜を有するPETフィルムをセットした。このPETフィルムを、スチールロール温度60℃、線圧力400kgf/cmの条件焼結体でロール圧延して熱加圧処理した。

【0059】

【実施例7】実施例2で得た透明導電膜を有するPETフィルムを、厚み3mmのポリ塩化ビニル樹脂板に載せてから、表面を研磨バフ仕上げした2枚の鏡面板の間に挟み、温度150℃、圧力40kgf/cm²でホットプレスすることにより熱加圧処理した。

30 【0060】

【比較例3】比較例1で得た透明導電膜を有するPETフィルムを、実施例6と同様の操作で圧延することにより熱加圧処理した。

【0061】前記の各実施例および比較例で得た透明導電膜について、その全光透過率を日本分光(株)製のJIBEST55型分光光度計で、ヘーズをスガ試験機(株)製のSMカラーコンピューターで、そして表面抵抗値を三菱油化(株)製のローレスタAPMCP-T400表面抵抗測定器でそれぞれ測定した。表1に試験結果を示す。

40 【0062】

【表1】

	表面抵抗値 (Ω/\square)	全光透過率 (%)	ヘーズ (%)
実施例1	2.1×10^2	85	3
実施例2	6.1×10^2	86	3
実施例3	8.3×10^2	83	4
実施例4	4.5×10^2	84	3
実施例5	3.1×10^2	85	3
比較例1	5.9×10^7	78	10
比較例2	4.8×10^4	82	14
実施例6	1.2×10^2	88	2
実施例7	1.0×10^2	88	2
比較例3	8×10^6	80	9

【0063】

【発明の効果】実施例で用いた本発明の透明導電膜形成用組成物は、ITO粉末を樹脂液中に分散させる前に予めフッ素含有不活性有機液体で表面処理しておいたため、ITO粉末が塗膜中で密に充填するようになる結果、未処理のITO粉末を使用した比較例に比べて著しく低抵抗の導電性に優れた透明導電膜を形成することができる。また、この透明導電膜は、ヘーズ値が大幅に低下し、全光透過率が高く、電気特性のみならず光学特性

も向上している。

【0064】また、フッ素含有不活性有機液体によるITO粉末の表面処理により、ITO粉末の分散性が向上するので、実施例1、3～5に見られるように、分散剤を併用しなくてもITO粉末を樹脂液中に分散させることが可能となる。さらに、形成された透明導電膜を熱加圧処理すると、電気特性および光学特性の一層の向上が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 萩原 正弘

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 関口 昌宏

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内